最近の高圧有機反応の進歩

寺 沢 誠 司*・斎 宮 英 紀*

Recent Trends in Organic Reactions under High Pressures.

Seiji TERASAWA* and Hidenori ITSUKI*

高圧化学は古くはアンモニア合成に始まり、その後メタノール合成、尿素の直接合成、エチレン重合など工業的にも高圧の有用性が示されている。高圧技術の発展にともない研究室でも容易にしかも安全に高圧を発生できるようになり、最近、高圧化学の基礎的研究が数多く報告されている。特に、絶対反応速度論の立場から、液相反応速度に対する圧力効果を活性化体積で表わし、反応機構を判定する一手段として脚光をあびるようになった。

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \dots\dots\dots [1]$$

ここに k は反応速度定数、 $\Delta V^\ddagger$ は活性化体積である。

活性化体積は反応の原系から遷移状態が形成されるときの体積変化であり、一般に二つの部分に大別される。

$$\Delta V^\ddagger = \Delta_1 V^\ddagger + \Delta_2 V^\ddagger \dots\dots\dots [2]$$

ここに $\Delta_1 V^\ddagger$ 、 $\Delta_2 V^\ddagger$ はそれぞれ構造項および溶媒項である。

構造項は、遷移状態生成の際の反応種間あるいは反応種内部の相互作用の変化に起因するものである。溶媒項は遷移状態の生成における反応種と溶媒分子との相互作用の変化に起因するものである。

$\Delta_1 V^\ddagger$ は反応にあずかる結合の切断あるいは結合の形成にともなう体積変化が支配的である。たとえば一分子分解反応では結合にあずかる原子間距離の増加にともなう幾何学的体積増加 ($\Delta_1 V^\ddagger > 0$) がある。逆に新しい結合ができるときは体積減少 ($\Delta_1 V^\ddagger < 0$) がある。遷移状態における原子間距離については通常共有結合より10% 長いとして推定されているが、この点はまだ解決されていない。 $\Delta_1 V^\ddagger$ の要因としてこれ以外に立体障害

や閉環にともなう体積変化などがある。

$\Delta_2 V^\ddagger$ については溶媒和が主要因である。すなわち、遷移状態形成の際、電荷が生成あるいは局在化するときは溶媒和が増加するため $\Delta_2 V^\ddagger$ は負になり、電荷が消滅あるいは分散するときは溶媒和が減少して $\Delta_2 V^\ddagger$ は正になる。溶媒和以外に、溶媒分子中における溶質分子のパッキング、溶媒分子の再配向、その他の溶媒の構造性などもあると考えられている。一般に、遷移状態で電荷が生成する反応あるいは消失する反応では、 $\Delta V^\ddagger$ のなかでしめる役割は $\Delta_2 V^\ddagger$ の方が支配的である。

このように活性化体積から、遷移状態や反応機構に貴重な知見が得られるので、かなり数多くの研究が報告され、いくつかの優れた総説¹⁻⁹⁾がみられる。ここでは、おもに有機液相反応に関するここ4,5年に発表された報文をできるだけ多くとりあげ、最近の高圧有機反応の全体的な進歩が理解されるように、とくに焦点をしぼることなく紹介してみることとする。

I. 反応速度に対する圧力効果

1. 加水分解反応 Baliga と Whalley¹⁰⁾ は純水中における臭化メチルおよび臭化イソプロピルの加水分解に対する圧力効果をそれぞれ3つの温度で正確に測定している。臭化メチルの場合、図1から明らかなように、高圧では低圧と異なる第2の反応機構が起きており、この第2の反応機構の遷移状態は低圧の遷移状態よりも水分子との共有結合が強い状態であり、より S_N2 的である。臭化イソプロピルの場合は圧力による反応機構の変化が臭化メチルより緩慢である。また両反応の活性化体積の絶対値が1気圧では温度上昇にともない減少するが、500 bar ではこの傾向が逆になることを示している。

針谷と寺沢¹¹⁾は純水中における塩化シクロプロピルカルビニル、塩化シクロブチル、塩化シクロペンチルおよ

* 東京工業大学工学部合成化学科 ()

* Department of Synthetic Chemistry, Tokyo Institute of Technology ()

図1 臭化メチルおよび臭化イソプロピルの加水分解に対する圧力効果
(臭化メチル: 上の3本の曲線, 臭化イソプロピル: 下の3本の曲線)

び塩化ベンジルの各加水分解に対する圧力効果を測定している。活性化体積はそれぞれ -12 , -10 , -15 , -8 cm^3/mol である。活性化体積はいずれも負であり、これらの加水分解でも $4_2V^\ddagger$ が $4_1V^\ddagger$ より支配的であることを確認している。また、モル体積およびパラコールをもちいて塩化シクロプロピルカルビニルの加水分解の遷移状態は塩化シクロブチルの場合の遷移状態と同一であることが推定され、さらに、この両加水分解はつぎのような非古典的カルボニウムイオンを経るといふ従来の考え方を支持している。

LeNoble と Gabrielsen¹²⁾ は 4-*p*-アニシル-1-ブチルノシラート (1), 4-*p*-ヒドロキシフェニル-1-ブチルプロシラート (2) および塩化 2-*p*-ヒドロキシフェニルエチル (3) の各イソプロパノリシスに対する圧力効果を測定し、活性化体積としてそれぞれ -21.0 , -5.4 および -1 cm^3/mol をえている。中性分子のソルボリシスの活性化体積は通常 $-15 \sim -20$ cm^3/mol であり、(1) の場合がこれに相当する。他方、(2), (3), では活性化体積は $0 \sim 5$ cm^3/mol である。このことから原系がイオンであるために起るいわゆる Ar_1^- 寄与が (2), (3), のソ

ルボリシスで働いているとしている。

2. 酸加水分解 齋宮と寺沢^{13,14)} は *N*-*t*-ブチルアセトアミドの酸加水分解において予備平衡の体積変化と律速段階の活性化体積とを分離決定している。従来予備平衡の体積変化は無視できる⁴⁾ とされていたが、 20.6 cm^3/mol と大きな値がえられた。また律速段階の活性化体積は -19.9 cm^3/mol である。以上の圧力効果からえられた知見に反応生成物および活性化エントロピーに関する知見を加えて考察し、つぎのような結論をえている。1) この反応は A-1 機構である。2) 予備平衡で生成するプロトン化した基質は正電荷が分散した構造である。3) 遷移状態で正電荷は局在化している。従来酸加水分解の反応機構判定法として、見かけの活性化体積は A-1 機構では正あるいは 0 に近い値であり、A-2 機構では絶対値の大きな負値であるとされていた⁴⁾。しかしこの反応のように予備平衡のプロトン化率が無視できないときは、この判定法は機械的に適用できないことも明らかにされている。

3. 塩基触媒ソルボリシス LeNoble ら¹⁵⁾ はエタノール 80 vol% 水溶液中での 1-クロル-3-メチルブタジエン-1,2 (ClIH) の塩基触媒 (NaOH) によるソルボリシスの活性化体積を測定し $+5$ cm^3/mol をえた。この結果と 3-クロル-3-メチルブチン-1 (ClIH) の場合の活性化体積 ($+2$ cm^3/mol) とを比較考察し、これら両反応の遷移状態は本質的に同一の体積をもつことがわかった。この結論は両反応が共通の中間体すなわちアニオン-カルベン対を通るという Hennion と Shiner が提案したつぎのような反応機構を支持するものである。

4. ベンジジン転位 大杉ら¹⁶⁻¹⁸⁾はヒドラゾベンゼン-2, 2'-ジ置換体のベンジジン転位反応に対する圧力効果を測定している。この転位反応は $[\text{H}^+]$ に 1 次の反応と 2 次の反応があり、見かけの速度の酸濃度依存性からこれら両反応の速度定数を分離している。えられた結果は 表 1 のとおりである。

表 1 ヒドラゾベンゼン-2, 2'-ジ置換体のベンジジン転位反応の活性化体積

置換基 ^{*)}	$\Delta V^\ddagger$ (cm ³ /mol)	
	$[\text{H}^+]$ 反応	$[\text{H}^+]^2$ 反応
H		1.5
CH ₃	- 2.5	- 7.2
Br	-10.7	- 0.4
CH ₃ O	-12	

^{*)} 2 と 2' 位の置換基は同一である。

5. ラジカル反応 Neuman と Behar¹⁹⁾ はクメンおよびクロルベンゼン中でのフェニル過酢酸 *t*-ブチルの分解反応に対する圧力効果を測定し、えられた活性化体積はそれぞれ 1.0 および 1.5 cm³/mol である。一般にラジカル分解反応はカゴ効果をうけ、つぎのように表わされる。

ここに $(\text{A}\cdot\text{B}\cdot)$ は geminate radical である。また k はそれぞれの素反応の速度定数である。

このとき活性化体積はつぎようになる。

$$\Delta V^\ddagger = \Delta V_1^\ddagger + \frac{k_{-1}}{k_2 + k_{-1}} (\Delta V_2^\ddagger - \Delta V_1^\ddagger)$$

生成物の圧力依存性から $\Delta V_2^\ddagger - \Delta V_1^\ddagger$ はいずれの溶媒中においても 10 cm³/mol である。また過安息香酸 *t*-ブチルの場合の活性化体積が 11 (クメン中), 13 (クロルベンゼン中) であることを考慮すると、フェニル過酢酸 *t*-ブチルの分解反応では internal return がなく、 $\Delta V^\ddagger$ は $\Delta V_1^\ddagger$ に近似できると推定されたとしている。またシクロヘキサメルオキシカルボン酸 *t*-ブチルの分解反応²⁰⁾の活性化体積は +3.9 cm³/mol である。生成物

の測定結果から $\Delta V_2^\ddagger - \Delta V_1^\ddagger = 10$ cm³/mol である。これらの実験結果から geminate radical 生成の遷移状態はつぎのような極性構造であるという Bartlett の提案を支持している。

次亜硝酸ジ-*t*-ブチルの分解反応²¹⁾ではつぎのように 2 種類の生成物を生ずる。

生成物の比 (*t*-ブチルペルオキシド)/(*t*-ブタノール) は速度比 $k_c/2k_d$ に等しいので、その圧力依存性から $\Delta V_d^\ddagger - \Delta V_c^\ddagger$ が決定できる。 k_d は主として粘度に依存するので、粘度の圧力依存性から $\Delta V_d^\ddagger$ を求め $\Delta V_c^\ddagger$ を分離した。その結果は 表 2 のとおりである。なお、常圧では過酸化物の収率が低いので誤差が大きい。

表 2 geminate radical の結合および拡散の活性化体積

P (atm)	$\Delta V_d^\ddagger - \Delta V_c^\ddagger$ ^{*)}	$\Delta V_c^\ddagger$ ^{*)}	$\Delta V_d^\ddagger$ ^{*)}
1	(34)	—	—
500	18.0	-4.2	13.8
1,000	16.2	-4.9	11.3
1,500	11.6	-2.1	9.5
2,000	7.8	-1.5	6.3

^{*)} 単位は cm³/mol

6. その他の反応と高圧物性 β -ブロムアンゲラートイオンの分解反応はつぎのように 2 つの結合が同時に切断すると考えられている。

他の脱炭酸のみがおこる反応の活性化体積は 5~10 cm³/mol であるから、律速段階が脱炭酸であるならこの値に近いはずである。Le Noble ら²²⁾は β -ブロムアンゲリカ酸の分解反応に対する圧力効果を水酸化ナトリウム水溶液中で測定し、17.7 cm³/mol の活性化体積をえている。したがって、この反応では前述のように脱炭酸と脱臭素イオンが同時におきていているとしている。

また Le Noble ら²³⁾は水中のジフルオルアミンの反応に対する圧力効果を測定している。pH 7.42 での OH⁻ との反応の活性化体積は 14.2 cm³/mol, pH 5.5 でのア

セテートイオンとの反応では $-17.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ をえている。これらの結果のほかに、水の解離の体積変化、クロホルムの B-1 反応の活性化体積および活性化エントロピーに対する考察から、この反応の中間体はフルオルニトレン (NF) であるという提案を支持している。

光学活性をもつスルホキシド類およびスルホニウム塩のラセミ化の活性化体積は表 3 のとおりである²⁴⁾。

表 3 ラセミ化の活性化体積

反 応 物 質	溶 媒	温 度 (°C)	ΔV^* (cm^3/mol)
<i>t</i> -BuEtMeS ⁺	H ₂ O	40.0	6.4
PhCOCH ₂ EtMeS ⁺	H ₂ O	60.5	0
PhCOCH ₂ EtMeS ⁺	EtOH	60.5	0
PhCOCH ₂ EtMeS ⁺	MeOH	60.5	0
Ph-SO- <i>p</i> -tolyl	Toluene	192.0	-2
α -Naph-SO- <i>p</i> -tolyl	Toluene	187.0	0
PhCH ₂ -SO- <i>p</i> -tolyl	Toluene	141.3	26
Allyl-SO- <i>p</i> -tolyl	Toluene	43.0	1
Allyl-SO- <i>p</i> -tolyl	EtOH	60.0	1.4

フェナシルエチルメチルスルホニウムイオンとジアリールスルホキシド類の活性化体積は 0 程度であるから、これらの反応はピラミッド型反転によるラセミ化である。*t*-ブチルエチルメチルスルホニウムイオンとベンジル *p*-トリルスルホキシドの活性化体積はそれぞれ 6.4 および $26 \text{ cm}^3/\text{mol}$ であり、前者の遷移状態では *t*-ブチルが部分的に解離しており、後者では完全解離に近いと考えられる。アリール *p*-トリルスルホキシドについてはつぎのような遷移状態を提案している。

浅野²⁵⁾はベンゼンおよびモノ置換ベンゼンのニトロ化反応に対する圧力効果を測定し、 ρ 値の圧力依存性を遷移状態への溶媒和で説明し、さらにオルト位とパラ位との生成比についても考察を加えている。

高谷らはシリカ・アルミナ触媒によるキシレンの異性化に対する圧力効果について、圧力の増加にともない反応速度はいちじるしく増加する²⁶⁾が、平衡組成はほとんど変化しない²⁷⁾ことを報告している。

Brower²⁸⁾は 2,000 bar までの圧力で、50 bar の圧力ジャンプによる変動を光学的に追跡できる装置を作製し、速い可逆反応に対する圧力効果を測定している。Fe³⁺ と SCN⁻ の反応の活性化体積は $5 \sim 6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ である。

Hamann と Linton^{29,30)}は衝撃圧 (7~133 kbar) 下における各種強電解質の電気伝導度を測定し、衝撃圧下の

水の粘度を推定すると同時に、水の解離のイオン積を決定している。イオン積は 133 kbar (804°C) の衝撃圧下では約 0.09 に増加することが認められ、さらに 200 kbar 以上では水は完全解離であると推定している。

液相反応の速度は溶媒や反応物質の物性と密接な関係があると考えられ、この観点からの研究が最近数多く行なわれている。チオ尿素の相転移³¹⁾、脂肪酸の融点³²⁾、炭化水素³³⁾および重水³⁴⁾の粘度、トルエンの粘弾性³⁵⁾、グリセロールとそのエステル誘電緩和³⁶⁾、芳香族炭化水素のケイ光寿命³⁷⁾、水のプロトン緩和時間³⁸⁾、ベンゼンとクロルベンゼンの双極子スピニング緩和³⁹⁾、*p*-ジクロルベンゼンの核四重極子共鳴⁴⁰⁾、およびプロピルアルコール中の超音波速度⁴¹⁾ などの高圧下における物理的測定がみられる。

II. 活性化体積と溶媒効果

活性化体積は遷移状態と原系の部分モル体積の差である。

$$\Delta V^* = \bar{V}_* - \bar{V}_g$$

ここに $\bar{V}_*$ 、 $\bar{V}_g$ は遷移状態および原系の各部分モル体積である。

したがって活性化体積と原系の部分モル体積の実測から遷移状態の部分モル体積が決定できる。最近、この点に注目し、 $\bar{V}_*$ の溶媒依存性について興味ある結果が報告されている。

1. 二成分混合溶媒中のソルボリシス Hyne らは塩化ベンジルのソルボリシスの活性化体積ならびに原系(塩化ベンジル)の部分モル体積を水・エタノール^{42,43)}、水・メタノール⁴³⁾、水・イソプロピルアルコール⁴³⁾、水・*t*-ブチルアルコール⁴³⁾、水・アセトン⁴⁴⁾、および水・ジメチルスルホキシド (DMSO)⁴⁴⁾ 系の比較的水の多い組成域で測定し、溶媒組成にともなう遷移状態の部分モル体積の挙動を求めている。水・メタノール系の場合の原系および遷移状態の部分モル体積ならびに活性化体積の溶媒組成変化にともなう挙動を図 2 に示す。

活性化体積はメタノール 0.4 モル分率付近で極値現象が認められ、これは明らかに原系の部分モル体積の極値現象に起因している。このような溶媒組成変化にともなう活性化体積の極値現象は上述のいずれの混合溶媒系についても見いだされ、水・DMSO の場合を除いていずれも原系の部分モル体積の挙動と対応がある。水・DMSO 系では原系の部分モル体積は遷移状態のそれとよく似た挙動であるが遷移状態の部分モル体積の挙動の方が支配的である(図 3 参照)。以上の現象はいずれも溶媒の物性とよい対応があり、水・DMSO を除く系で

図 2 水・メタノール混合溶媒中における
塩化ベンジルのソルポリシス

はラウールの法則から正のずれがあるのに対し、水-DMSO 系では負のずれがある。このことは原系の部分モル体積が溶媒の構造的に依存することを示している。また、遷移状態の部分モル体積は溶媒組成変化によってあまり大きな変動を示さないが、これは遷移状態がイオンのためであろう。さらに DMSO 0~0.7 モル分率の水・DMSO 系の等温圧縮率を測定し、圧縮率は約 0.4 モル分率で最小値になることを見いだしている⁴⁵⁾。

また同様な研究を水・エタノール系各種混合溶媒中における塩化 *p*-クロロベンジルおよび塩化 *t*-ブチルのソルポリシス⁴⁶⁾について行ない、図 4 のような各遷移状態の挙動を示している。この結果から塩化ベンジルのソルポリシスは S_N1 と S_N2 の中間的な反応機構であることを提案している。

Hyne らは四級化アンモニウム塩 (Me_4NCl , Et_4NCl , Pr_4NCl , Bu_4NCl) の部分モル体積を水・エタノール⁴⁷⁾、水・アセトン⁴⁸⁾、および水・DMSO⁴⁹⁾ 系で、また塩化アニリニウムの部分モル体積を水・エタノール⁴⁹⁾ の各種組成の混合溶媒中で密度法をもちいて測定し、前述の塩化ベンジルの遷移状態の挙動と比較している。また Laidler と Martin⁵⁰⁾ は水・アセトン系での塩化 *p*-メチルベンジルのソルポリシスについて Hyne らと同様

図 3 水・DMSO 混合溶媒中における
塩化ベンジルのソルポリシス

図 4 水・エタノール混合溶媒中における塩化
p-クロロベンジル、塩化ベンジルおよび
塩化 *t*-ブチルのソルポリシスの各遷移
状態

な検討を加えている。

Whalley らは二成分混合溶媒中における反応の活性化体積をもちいて定圧活性化熱力学パラメーターを定容パラメーターに変換し、定容条件下におけるエンタルピーとエントロピーの補償関係について考察を試みている。

$$\Delta V_p^\ddagger = \Delta H_p^\ddagger - T\alpha\Delta V^\ddagger/\kappa$$

$$\Delta S_p^\ddagger = \Delta S_p^\ddagger - \alpha\Delta V^\ddagger/\kappa$$

ここに α および κ はそれぞれ溶媒の等圧熱膨張率および等温圧縮率である。

Whalley ら⁵¹⁾は Hyne らの測定した水・エタノール系での塩化ベンジルのソルボリシスの活性化体積⁵²⁾をもちいて定容パラメーターを決定している。さらに彼らは水・エタノール系での塩化 *t*-ブチル⁵²⁾および水・グリセロール系での塩化ベンジル⁵³⁾の各ソルボリシスに対する圧力効果を実測し、同様のパラメーターを決定している。水・エタノール系での塩化ベンジルのソルボリシスの各熱力学パラメーターの挙動は図5のとおりである。上記3つの反応のいずれの場合も定容パラメーターの方が定圧パラメーターよりも単純な挙動を示し、より基礎的知見を与えるとしている。

図5 水・エタノール混合溶媒中における塩化ベンジルのソルボリシスの活性化熱力学パラメーター

2. 酸加水分解 斎宮ら⁵⁴⁾は水・ジオキサン系の混合溶媒中における酢酸エチル、ジエトキシメタンおよび酢酸 *t*-ブチルの各酸加水分解の見かけの活性化体積を

測定し、さらに基質および水の部分モル体積をあわせ測定している。見かけの活性化体積はいずれの反応でもジオキサンの増加にともない減少し、II. 2 で示した見かけの活性化体積による反応機構の判定法⁹⁾は純水中以外の溶媒では適用できないことになる。酸加水分解はA-1あるいはA-2機構で進行するが、いずれの機構でも酸（この実験では塩酸）の解離平衡とプロトン化の予備平衡とがふくまれている。

ここに S, SH⁺, H₃O⁺ は基質、共役酸およびヒドロニウムイオンである。

見かけの活性化体積 $\Delta V_{\text{obs}}^\ddagger$ はつぎのように表わされる。

$$\Delta V_{\text{obs}}^\ddagger = \Delta V^\ddagger + \Delta V^\circ - RT \left(\frac{\partial \ln \alpha}{\partial P} \right)_T$$

ここに $\Delta V^\ddagger$ は律速段階の活性化体積、 ΔV° はプロトン化の予備平衡の体積変化、 α は塩酸の解離度である。

前式を部分モル体積におきかえて整理すると、A-1およびA-2機構の場合につぎようになる。

図6 水・ジオキサン混合溶媒中における酢酸 *t*-ブチル (○—○), ジエトキシメタン (□—□) および酢酸エチル (△—△) の各酸加水分解の遷移状態

A-1 機構

$$\begin{aligned} \Delta V_{\text{obs}}^* + \bar{V}_S - \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} \\ = \bar{V}_1^* - \bar{V}_{\text{H}_3\text{O}^+} - RT \left(\frac{\partial \ln \alpha}{\partial P} \right)_T \end{aligned}$$

A-2 機構

$$\Delta V_{\text{obs}}^* + \bar{V}_S = \bar{V}_2^* - \bar{V}_{\text{H}_3\text{O}^+} - RT \left(\frac{\partial \ln \alpha}{\partial P} \right)_T$$

ここに $\bar{V}$ は各添字の反応種の部分モル体積, $\bar{V}_1^*$, $\bar{V}_2^*$ は A-1, A-2 機構の各遷移状態の部分モル体積である。

各測定値をもちいて $\bar{V}^* - \bar{V}_{\text{H}_3\text{O}^+} - RT(\partial \ln \alpha / \partial P)_T$ をジオキサン組成に対して比較図示すると 図 6 のとおりである。ジオキサン組成および酢酸エチルの酸加水分解は溶媒組成にかかわらずそれぞれ A-1 および A-2 機構を維持する。一方、酢酸 *t*-ブチルの酸加水分解はジオキサン約 40 vol% 以下の溶媒では A-1 機構であるが、高ジオキサン溶媒中では次第に A-2 機構が支配的になるという反応機構の移行が起ることが確認された。

3. メンシュトキン反応 Hartmann ら^{55, 56)} は各種有機溶媒中でのヨウ化メチルとピリジン、ヨウ化エチルとトリエチルアミンとの 2 種類のメンシュトキン反応の活性化体積ならびに原系の部分モル体積を測定し、遷移状態の部分モル体積について溶媒の誘電率をもちいて考察を試みている。純粋液体の原系を溶媒中に溶解するときの体積変化を ΔV_i^0 , 仮想的な純粋遷移状態の溶解にともなう体積変化を ΔV_2^* , また純粋液体の原系から仮想的な遷移状態生成の活性化体積を ΔV_1^* とすると、測定した活性化体積 ΔV^* との間につきのようなサイクルができる。

したがって、つぎの関係が成立する。

$$\Delta V^* + \Sigma \Delta V_i^0 = \Delta V_1^* + \Delta V_2^*$$

ここに $\Sigma \Delta V_i^0$ は第三アミンおよびハロゲン化アルキルの個々の ΔV_i^0 の和である。

前式の左辺は測定可能であり、これを ΔV_{exp}^* とする。

$$\Delta V_{\text{exp}}^* = \Delta V^* + \Sigma \Delta V_i^0$$

さらに ΔV_2^* を静電的な体積変化 ΔV_{el}^* とそれ以外の体積変化 ΔV_L^* にわけると

$$\Delta V_2^* = \Delta V_{\text{el}}^* + \Delta V_L^*$$

ΔV_{el}^* はつぎのように溶媒の誘電率 ϵ およびその圧微分で表わせる。

$$\Delta V_{\text{el}}^* = -\frac{N\mu^2}{r_*^3} \cdot \frac{3}{(2\epsilon+1)^2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial P} \right)_T$$

したがって次式がえられる。

$$\begin{aligned} \Delta V_{\text{exp}}^* = \Delta V_1^* + \Delta V_L^* - \frac{N\mu^2}{r_*^3} \\ \cdot \frac{3}{(2\epsilon+1)^2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial P} \right)_T \end{aligned}$$

ここに μ_* , r_* はそれぞれ遷移状態の双極子能率および半径である。

ヨウ化メチルとピリジンとの反応について ΔV_{exp}^* を $\{3/(2\epsilon+1)^2\}(\partial \epsilon / \partial P)_T$ に対してプロットすると 図 7 のようによい直線関係がえられる。 $\Delta V_1^* + \Delta V_L^*$ は溶媒が変化しても一定であるとし、 r_*^3 を近似的に 2 連球状分子として、 μ_* を推算すると約 8 Debye になる。またヨウ化エチルとトリエチルアミンの反応についても同様な双極子能率をえている。

図 7 ヨウ化メチルとピリジンとのメンシュトキン反応

かれらはさらに 22 種の有機液体の誘電率を 1~750 kg/cm² の圧力下で測定し、誘電率の圧力依存性を Tait 式の類似式で整理できることを示している^{57, 58)}。

$$\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon} = A' \log \frac{B' + P}{B' + 1}$$

ここに ϵ_0 , ϵ は常圧および圧力 P での各誘電率, A' , B' は定数である。

III. 重合反応

1. 重合 大杉らは過酸化ベンゾイルを開始剤として塩化ビニル⁵⁹⁾およびプロピレン⁶⁰⁾の液相塊重合、塩化ビニルとプロピレンおよびイソブチレンとの液相塊重合⁶¹⁾に対する圧力効果を測定している。重合速度はいずれも圧力によって加速される。

それぞれの重合ならびに共重合についてえられた圧力効果の結果を表 4, 5, 6, 7 に示す。

表4 塩化ビニルの液相塊重合の見かけの活性化体積

温度 (°C)	40	50	60	70
ΔV^* (cm ³ /mol)	-4.6	-6.3	-8.1	-10.4

表5 高圧下での塩化ビニルの液相塊重合度

圧力 (kg/cm ²)	1,950	3,120	3,900
重合度	1,470	1,615	1,900

表6 プロピレンの塊重合の見かけの活性化体積と高圧下の重合度

温 度 (℃)		80	90	100
ΔV^* (cm ³ /mol)		— 9.0	—10.8	—12.7
重合度	压力 2,800	26	18	24
	3,400	65	22	14
	4,000	41	18	17

表7 液相塊共重合の見かけの活性化体積

温 度 (°C)		50	60	70
ΔV^*	VC-PP*)	-10.4	-11.7	-13
	VC-IB*)	-11.3	-12.7	-13.4

*) VC のモル分率 84.8%

塩化ビニルの塊重合速度が圧力によって加速されるのは活性化エントロピーの増加が大きく寄与するためである。えられた重合体のX線および赤外吸収スペクトルの結果は市販の重合体と大差ないが、重合度は圧力によって増加している。

プロピレン高圧重合でえられた重合体は室温でベンゼンおよびシクロヘキサンに溶解し、氷点降下分子量測定および赤外吸収スペクトルの結果からは低分子量のアタチックポリプロピレンであると考えられる。

共重合反応では塩化ビニル組成の減少にともない重合速度が減少し、共重合体の共重合度および融点は増加する。また共重合度と融点は圧力の増加によって増大する。

2. 連鎖成長と連鎖移動 Gonikberg らは⁶²⁾開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル、連鎖移動試薬としてブチルアルデヒドをもちい、メタクリル酸メチル (50°), 塩化ビニル (50°) および酢酸ビニル (40°) のラジカル重合速度を 4,000 kg/cm² までの圧力下で測定している。その結果、重合度を決定する (連鎖移動)/(連鎖成長) は圧力の増加によって減少することが認められ、この減少の割合は反応によって異なる。

Mortimer⁶³⁾ は種々の連鎖移動試薬をもちいてエチレン重合速度を高圧下で測定し、それぞれの連鎖移動定数を決定している。連鎖移動と連鎖成長との活性化体積の差は大部分の連鎖移動試薬では小さく、水素引き抜きと

水素付加の活性化体積は似た値である。しかしトルエンと *p*-キシレンではこの差が負になるという特異な結果がえられている。

3. その他の重合反応 Higgins と Weale⁶⁴⁾ は DMF 中でアゾビスイソブチロニトリルを開始剤とする無水アクリル酸のラジカル重合に対する圧力効果を測定している。圧力の増加にともない分子量および環化重合度はいずれも増加し、約 2,000 atm 以上ではほとんど環化重合になる。重合速度は 2,000 atm までは減少する ($\Delta V^* = +1.5$ cm³/mol) が、環化重合が支配的になる 2,000~4,000 atm では増加し ($\Delta V^* = -14$ cm³/mol), 通常の重合反応への圧力効果になる。

寺田ら⁶⁵⁾ はアクリルアミドの超高圧固相重合を 1~4 kbar, 15~100°C でおこなっている。無水メタノールに不溶の生成物がえられ、この収量は高温高圧側ほど多くなる。水溶性の生成物は他の方法で重合したものと同じの赤外スペクトルを示し、水に溶けないものは一部に三次元的構造をもつものが生成していると考えられる。

Jenner ら⁶⁶⁾ は高圧下でのイソプレンのアニオン重合をアニソールおよびアニソール・ヘプタン混合溶媒中で測定している。

トリオキサンが無触媒固相重合は従来不可能とされていたが、大杉ら⁶⁷⁾ は圧力 15,000 kg/cm² でこの重合を実現している。生成した重合体の融点は 172~183°C であってデルリンより高いが、その赤外吸収スペクトルはデルリンによく似ている。

Gonikberg ら^{68~71)} は最近 10 万気圧程度の超高圧下での固体有機化合物にさらにせん断力を加えたときの分子構造変化について興味深い研究をおこなっている。

IV. 高分子物性

McGowan⁷²⁾ は 13 種のポリマーの既知データをもちいて、液体ポリマーの密度に対する圧力および温度の影響をつぎのような一般式で表わすことを提案している。

$$1.9 \times 10^6 P \left(\frac{T_c' - T}{T_c'} \right)^{0.9} = \left(\frac{21 P' d}{M'} \right)^9 - \left[\frac{8.24 \times 10^8 (T_c' - T)}{T_c'} \right]^{2.7}$$

ここに P' はパラコール, M' はモノマーの分子量である。 T_c' は温度変化について A. Bond が提案した定数である。この式は圧力 2,000 atm まで、温度 100~250°C まで適用できる。

片山と米田⁷³⁾ はナイロン6溶融体について定圧下での圧縮による比容の時間変化を測定し、平衡圧縮率および加圧下での結晶化の速度論について検討している。その

結果、比容の時間変化には誘導期が認められ、ナイロン6の充てん剤としてもちいる MoS_2 は結晶核として働らくが、ガラス繊維は結晶核としては働らないことを見いだしている。

Igonin⁷⁴⁾ はブロック状のポリマーの構造分布に対する圧力効果を一連の非結晶性および結晶性ポリマーについて測定し、その挙動を考察している。

時浦ら⁷⁵⁾ は平均分子量 1.88×10^5 のポリスチレンのトルエン溶液の粘度を濃度 0.03×0.5 (重量分率) で 900 kg/cm^2 までの圧力下で測定している。圧力および濃度の増加にともない溶液の粘度は増加する。圧力効果 $\log(\eta/\eta_0)$ の濃度変化は臨界濃度以下では一定であり、溶媒の粘度に対する圧力効果と同じであるが、臨界濃度以上では増加する。また臨界濃度は圧力の増加にともない減少する。

石田⁷⁶⁾ は固体高分子の誘電吸収に関する総説で誘電吸収の一般特性と誘電吸収に影響を与える諸因子について述べているが、圧力効果についても8つほどの報告をまとめている。

(昭和46年4月2日受理)

文 献

- 1) S.D. Hamann, "Physico-Chemical Effect of Pressure" Butterworths, London (1957)
- 2) R.S. Bradley, "High Pressure Physics and Chemistry" Vol. 2, Academic, London and New York (1963)
- 3) M.G. Gonikberg, "Chemical Equilibria and Reaction Rates at High Pressures" (Moscow, 1960), English translation by M. Artman, Israel Prog. for Sci. Translations, Jerusalem (1963)
- 4) E. Whalley, "Advances in Physical Organic Chemistry" Vol. 2, Academic, London and New York (1962)
- 5) K.E. Weale, "Chemical Reactions at High Pressures" Spon, London (1967)
- 6) W.J. LeNoble, *Progr. Phys. Org. Chem.* **5** 207 (1967)
- 7) E. Whalley, *Annual Rev. Phys. Chem.* **18** 205 (1967)
- 8) W.J. LeNoble, *J. Chem. Educ.* **44** 729 (1967)
- 9) 日本材料学会高圧力部門委員会編, "高圧実験技術とその応用" 丸善 (1969)
- 10) B.T. Baliga, E. Whalley, *J. Phys. Chem.* **73** 654 (1969)
- 11) 針谷伸一, 寺沢誠司, 日化 **90** 765 (1969)
- 12) W.J. LeNoble, B. Gabrielsen, *Tetrahedron Letters* **1970** 45
- 13) 斎宮英紀, 寺沢誠司, 日化 **90** 1012 (1969)
- 14) 斎宮英紀, 寺沢誠司, 日化 **90** 1119 (1969)
- 15) W.J. LeNoble, Y. Tatsukami, H.S. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **92** 5681 (1970)
- 16) 大杉治郎, 佐々木宗夫, 大西一郎, 日化 **88** 512 (1967)
- 17) 大杉治郎, 佐々木宗夫, 大西一郎, 日化 **90** 757 (1967)
- 18) 大杉治郎, 佐々木宗夫, 大西一郎, 日化 **90** 714 (1969)
- 19) R.C. Neuman, Jr., J.V. Behar, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 4549 (1967)
- 20) R.C. Neuman Jr., J.V. Behar, *Tetrahedron Letters* **1968** 3281
- 21) R.C. Neuman Jr., R.J. Bussey, *ibid.* **1968** 5859
- 22) W.J. LeNoble, R. Goitien, A. Shurpik, *ibid.* **1969** 895
- 23) W.J. LeNoble, D. Skulnik, *ibid.* **1967** 5217
- 24) K.R. Brower, T. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **92** 5303 (1970)
- 25) T. Asano, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42** 2005 (1969)
- 26) 高谷晴生, 藤堂尚之, 細谷忠資, 峰岸俊郎, 米岡幹男, 工化 **73** 1831 (1970)
- 27) H. Takaya, N. Todo, T. Hosoya, T. Minegishi, M. Yoneoka, *Bull. Chem. Soc. Japan* **43** 2635 (1970)
- 28) K.R. Brower, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 5401 (1968)
- 29) S.D. Hamann, M. Linton, *J. Appl. Phys.* **40** 913 (1969)
- 30) S.D. Hamann, M. Linton, *Trans. Faraday Soc.* **65** 2186 (1969)
- 31) K. Gesi, *J. Phys. Soc. Japan* **26** 107 (1969)
- 32) 岩崎源, 佐賀二郎, 塑性と加工 **11** 24 (1970)
- 33) E. Kuss, P. Pollmann, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* **68** 205 (1969)
- 34) N.A. Agaev, A.D. Yusibova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **180** 334 (1968)
- 35) R.G. Rein Jr., C.M. Sliepcevic, S.E. Balb, *J. Chem. Eng. Data* **13** 511 (1968)
- 36) E. Groubert, E. Charles, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **269** 1593 (1969)
- 37) H.W. Offen, D.T. Phillips, *J. Chem. Phys.* **49** 3995 (1968)
- 38) H.G. Hertz, C. Rädle, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* **68** 324 (1969)
- 39) T.E. Bull, J. Jonas, *J. Chem. Phys.* **52** 4553 (1970)
- 40) D.B. Balashov, D.A. Ikhenov, *Zh. Fiz. Khim.* **42** 1683 (1968)
- 41) M.P. Hagelberg, *J. Acoust. Soc. Am.* **47** 158 (1970)
- 42) J.B. Hyne, H.S. Golinkin, W.G. Laidlaw, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 2104 (1966)
- 43) H.S. Golinkin, I. Lee, J.B. Hyne, *ibid.* **89** 1307 (1967)
- 44) D.D. Macdonald, J.B. Hyne, *Can. J. Chem.* **48** 2494 (1970)
- 45) K.H. Jung, J.B. Hyne, *ibid.* **48** 2423 (1970)
- 46) M.J. Mackinnon, A.B. Lateef, J.B. Hyne, *ibid.* **48** 2025 (1970)

- 47) I. Lee, J.B. Hyne, *ibid.* **46** 2333 (1968)
48) D.D. Macdonald, J.B. Hyne, *ibid.* **48** 2416 (1970)
49) I. Lee, J.B. Hyne, *ibid.* **47** 1437 (1969)
50) K.J. Laidler, R. Martin, *Int. J. Chem. Kinetics*, **1** 113 (1969)
51) B.T. Baliga, E. Whalley, *J. Phys. Chem.* **71** 1166 (1967)
52) B.T. Baliga, E. Whalley, *Can. J. Chem.* **48** 528 (1970)
53) D.L. Gay, E. Whalley, *J. Phys. Chem.* **72** 4145 (1968)
54) 斎宮英紀, 松田文一, 寺沢誠司, 日化 **90** 1016 (1969)
55) H. Hartmann, H.D. Brauer, G. Rinck, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* **61** 47 (1968)
56) H. Hartmann, H.D. Brauer, H. Kelm, G. Rinck, *ibid.* **61** 53 (1968)
57) H. Hartmann, A.P. Schmidt, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **71** 875 (1968)
58) H. Hartmann, A. Neumann, A.P. Schmidt, *ibid.* **71** 877 (1968)
59) 大杉治郎, 浜ノ上熊男, 日化 **90** 544 (1969)
60) 大杉治郎, 浜ノ上熊男, 橘忠文, 日化 **90** 549 (1969)
61) 大杉治郎, 浜ノ上熊男, 日化 **90** 544 (1969)
62) V.M. Zhulin, M.G. Gonikberg, A.L. Goff, V.N. Zagorbinina, *Vysokomol. Soedin.* **A11** 777 (1969)
63) G.A. Mortimer, *J. Polymer Sci. Part A-1*, **8** 1543 (1970)
64) J.P.J. Higgins, K.E. Weale, *ibid.* **8** 1705 (1970)
65) 寺田実, 浅見直人, 山田政男, 高橋修一郎, 工化 **71** 773 (1968)
66) G. Jenner, J. Hitzke, M. Millet, *Bull. Chim. Soc. France* **1970** 1183
67) 大杉治郎, 浜ノ上熊男, 大谷楓男, 日化 **89** 532 (1968)
68) M.G. Gonikberg, A.A. Petrov, D.N. Aneli, G.P. Shakhovskoi, I.P. Yakovlev, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 486 (1968)
69) A.A. Petrov, M.G. Gonikberg, D.N. Aneli, *Vysomol. Soedin. Ser. A*, **10** 875 (1968)
70) A.A. Petrov, M.G. Gonikberg, D.N. Aneli, Ya.S. Vygodskii, *Izv. Akad., Nauk SSSR Ser. Khim.* **1968** 279
71) M.G. Gonikberg, I.E. Pakhomova, I.P. Yakovlev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **185** 828 (1969)
72) J.C. McGowan, *Polymer* **10** 841 (1969)
73) 片山祐三, 米田和彦, 電通研研究実用化報告 **19** 423 (1970)
74) L.A. Igonin, *Vysokomol. Soedin.* **10** 2713 (1968)
75) 時浦昌平, 萩原定秀, 竹内晟, 高木武司, 田中孝一, 佐々木博成, 材料 **19** 310 (1970)
76) 石田陽一, 工化 **73** 1318 (1970)
-